

Application News

No. 05-SCA-280-108-ENK

Analysis of Trialkyl Phosphates as Markers for Lithium Ion Battery (LIB) Aging

GC-MS를 이용한 리튬 이온 배터리 중 노화 지표

사용자 활용 포인트

◆ 리튬 이온 배터리 (Lithium-ion Batteries, LIB) 중 트리-알킬화 인산염 모니터링을 통해 배터리 노화 정도를 평가할 수 있다.

물질 트리-알킬화 인산염의 분석

GC-MS GCMS-QP2020 NX

- ◆ 트리-알킬화 인산염 검출을 위한 일반적이고 빠른 GC-MS 분석이 가능하다.
- ◆ 상용화된 배터리의 전해액 내의 트리-알킬화 인산염을 높은 감도와 선택성으로 검출할 수 있다.

■ 서론

전해액은 리튬 이온 배터리에서 리튬 이온이 이동하는 매개체 역할을 하는 중요한 부분으로써, 주로 리튬 염 (e.g. LiPF₆ 등) 및 유기 탄산염으로 구성된다. 전해액의 생산 단계에서 구성 화합물이 혼합될 때 이미 인 기반(phosphorous-based) 화합물 및 기타 유기 생성물의 분해 및 형성이 시작된다. 해당 생성물은 전해액 및 배터리 품질에 부정적인 영향을 미치지 않는 편이며, 일부 분해 생성물은 LIB 양극에서 배터리 기능 향상에 도움을 주는 SEI 피막(Solid Electrolyte Interface) 형성에 기여한다. 또한 해당 형성 반응은 연속적인 화학반응이기 때문에 반응으로 생성된 물질은 배터리/전해액의 진행성 노화를 보여주는 지표로도 사용된다.

탄산염 및 LiPF₆ 염의 반응 생성물인 트리-알킬화 인산염(trialkyl phosphates)은 배터리의 노화를 나타내는 마커로 주로 사용되는 물질이다. 해당 물질은 비교적 더딘 반응 시간을 갖고 있고 일부 몇가지 특정 매개 변수에 의해서만 반응하기 때문에 분석 전후 함량을 비교하여 전기화학적 노화(충전/방전)를 확인할 수 있다.

본 뉴스레터에서는 GC-MS를 이용해 배터리 시료 중 트리-알킬화 인삼염을 분석하는 방법을 소개한다.

■ 샘플 준비 및 측정

샘플은 MEET (Münster Electrochemical Energy Technology, University of Münster)의 Battery Research Center에서 제공받았다. 특수 시험 챔버 안에서 시중에 판매되는 18650 셀을 이용해 45℃ 및 4.2V의 전압 조건으로 충전 및 방전하였다. 정전류 2.2A에서 2.75V의 전압으로 충전 및 방전 사이클링을 진행하였고 잔여 방전 용량이 70 % (약 1500 사이클)까지 감소되었을 때 사이클을 중단하였다. 중단 후 배터리를 열어 초임계 유체 추출 (supercritical fluid extraction, SFE) 및



그림 1. Shimadzu GCMS-QP2020 NX 및 AOC[™]-30i 액상 주입 장치

아세토니트릴(acetonitrile)을 사용하여 젤리롤*(Jelly roll)을 추출하였다. 추출물은 디클로로메탄 (dichloromethane, DCM) 으로 10배 희석한 후 GC-MS에 1 µL 를 주입하여 분석하였다. *배터리 조립 공정에서 양극판과 음극판을 잘라서 차곡차곡 쌓아주는 스태킹 공정을 거쳐 만든 배터리의 중간 형태

■구성

권장하는 분석 하드웨어 및 소프트웨어 구성은 아래와 같다.

 Main Unit Nexis[™] GC-2030 with QP2020 NX

□ Accessorv AOC-30i autosampler

□ Main Consumables SH-I-5MS,30m×0.25mm×0.25µm; (P/N221-75940-30)

□ Software GCMSsolution 및 LabSolutions Insight[™] GCMS

Main Unit 및 액세서리를 포함하여 사용된 기기는 그림 1에서 확인 할 수 있다.

■ LIB 전해액의 분해 매커니즘

리튬 이온 배터리의 구성성분 LiPF₆염은 미량의 수분이나 전해액의 성분과의 반응을 통해 전기화학적 또는 화학적 반응에 의해 분해될 수 있다. 대표적인 분해산물인 트리-알킬화 인산염 화합물은 그림 2와 같은 단순화된 반응 과정으로 형성될 수 있다. 일반적으로 단계 1 및 단계 2에서 나타난 비알킬화 인산염 (nonalkylated phosphate), 모노-알킬화 인산염 (mono-), 다이-알킬화 인산염(di-)은 보통 갓 생산된 LIB 전해액에서도 검출이 된다. 해당 반응은 매우 신속히 일어나며, 단계 3에서 생성되는 트리-알킬화 인산염보다 검출량이 월등이 높다. 따라서 3단계의 트리알킬화 인산염은 전도도 염(conductive salts, e.g. LiPF₆염)과 유기 탄산염의 반응을 통해 비교적 앞서 언급된 화합물들보다 느린 반응으로 형성되기 때문에 배터리 노화에 유용한 지표가 될 수 있다.







■ 결과

인산염 화합물을 분석하기 위해 GC-MS의 SCAN 모드로 측정하였으며, 이를 이용하면 화합물의 특정 MS 스펙트럼을 측정 할 수 있어 상용화된 라이브러리를 통한 정성분석이 가능하다. 그러나 측정한 대부분의 화합물이 상용화된 라이브러리에 등록되어 있지 않았기 때문에 참고문헌[1]을 이용하여 화합물을 식별할 수 있었다. 화합물의 화학 구조식을 포함한 분석 Retention time (Ret. Time), SIM 분석을 위한 이온값 (m/z) 및 검출된 피크 면적은 표 1에 나타내었다.

표 1. 알킬화 인산염 화합물의 화학 구조	, 특정 m/z , Ret. Time 및 I	띠크 면적
-------------------------	--------------------------	-------

화합물 화학 -		SIM	Ret. Time [min]	피크 면적	
	화학 구조	[<i>m/z</i>]		신규 배터리	1500회 cycle 후 (45 ℃)
Dimethyl fluorophosphate (DMFP)	0 0-P-F 0	97, 98, 128	3.83	15,304	11,406
Ethyl methyl fluorophosphate (EMFP)	0 0-P-F 0	97, 115, 127,141	5.64	7,015	14,619
Diethyl fluorophosphate (DEFP)	0 0-P-F 0	101, 113, 129	8.05	2,136	3,426
Trimethyl phosphate (TMP)	0=0 00	140, 110, 109, 95	9.12	N.D	3,952
Ethyl dimethyl phosphate (EDMP)	0 0-P-0 0	153, 139, 127, 110, 109, 96, 95	10.11	N.D	1,028
Diethyl methyl phosphate (DEMP)	0 0-P-0 0	141, 113	10.77	N.D	588
Triethyl phosphate (TEP)	(0=0) 0	155, 127, 109, 99	N.D	N.D	N.D

표 1을 살펴보면, 단계 1, 2의 반응에서의 중간/최종 화합물인 불소 화합물 DMFP, EMFP 및 DEFP (붉은 영역)은 신규 배터리와 노후 배터리에서 모두 검출되었다. 노후 배터리 안의 EMFP와 DEFP의 함량은 신규 배터리에 비해 현저히 높고, 동시에 DMFP의 함량은 약간 낮았다. 이 결과가 나타난 이유는 불소 화합물 매우 빠르게 형성되고 시료 준비과정, 저장 시간 및 수분함량과 같은 외부 요인에 크게 영향을 받기 때문이다. 이와 같이 배터리 중 불소 화합물은 배터리의 품질을 평가할 때 외부요인으로 인한 분해 정도를 조사하는 하는데 유용하게 사용 될 수 있다.

한편, 트리-알킬화 인산염 TMP, EDMP, DEMP 및 TEP (푸른 영역)은 불소 화합물과 달리 신규 배터리의 전해액에서 현저히 느리게 형성되며, 일반적으로 갓 생산된 전해액에서 검출되지 않으므로 배터리 노화의 지표로써 사용하기에 적절하다. 본 뉴스레터에서 측정된 GC-MS 크로마토그램 및 질량 스펙트럼은 그림 3에 나타냈다.



그림 3. 노후 배터리에서 검출된 fluorophosphate의 질량 스펙트럼 DMFP(왼쪽), EMFP(가운데), DEFP(오른쪽)



그림 4. TMP, EDMP 및 DEMP의 GC-MS 크로마토그램 신규 배터리(왼쪽) 및 1500회 사이클 이후(오른쪽)

그림 4과 같이 실험 대상 샘플 리튬 이온 배터리에서는 1500회 충전 사이클 후 전해액에서 EDMP, DEMP 및 TMP가 검출되었고 TEP는 관찰되지 않았다. 하지만 배터리의 노후화가 더욱 심하게 진행된다면 TEP가 검출될 수 있을 것이다.

■ 결론

본 뉴스레터에서는 리튬 이온 배터리 중 인산염 기반의 분해 생성물을 GC-MS로 분석하여 배터리의 노화정도 조사하는 평가 지표로서의 적합성을 입증하였다. 이 분석법은 SCAN 측정 기반의 분석이지만, SCAN/SIM 모드를 이용하면 한 번의 측정으로 주요 화합물 (탄산염 및 첨가제)과 분해 생성물을 함께 검출할 수 있고 SIM 측정 방식을 이용했기 때문에 인산염에 대한 높은 선택성과 감도를 얻을 수 있다.

■ 참고문헌

[1] W. Weber, V. Kraft, M. Grützke, R. Wagner, M. Winter, S. Nowak, Identification of alkylated phosphates by gas chromatography-mass spectrometric investigations with different ionization principles of at thermally aged commercial lithium-ion battery electrolyte, 2015, 1394, 128-136.

AOC, LabSolutions Insight 및 Nexis는 일본 및/또는 기타 국가에서 Shimadzu Corporation 또는 그 계열사의 상표입니다.

05-SCA-280-108-ENK



Shimadzu Corporation www.shimadzu.com/an/ Shimadzu Scientific Korea www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only, Not for use in diagnostic procedures, Not available in the USA, Canada, and China. This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. Company names, products/service names and logos used in this publication are trademarks and trade names of Shimadzu Corporation, its subsidiaries or its affiliates, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®". Third party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®". Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.

The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect or indirect. relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notic

Copyright © 2024 SHIMADZU group. All rights reserved.